Über einige

Condensationsproducte aromatischer Thionylamine mit secundären und tertiären Aminen, sowie über die Einwirkung von Thionylchlorid auf einige substituierte p-Phenylendiamine.

Inaugural-Dissertation

der

hohen philosophischen Fakultät der Landes-Universität Rostock

zur

Erlangung der Doctorwürde

vorgelegt von

Arthur Franeke

aus Strelitz i/M.

ACAD.
LUGD.BAT.
BIBL.

Rostock.

Universitäts-Buchdruckerei von Adler's Erben.

1898.

Referent: Prof. Dr. **A. Michaelis.**

Seiner Mutter

in Liebe und Dankbarkeit

gewidmet

vom

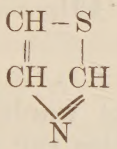
Verfasser.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552726_0130

Einleitung.

Eine Anzahl organischer Verbindungen, die gleichzeitig Stickstoff und Schwefel enthalten, haben während der letztverflossenen Decennien die Aufmerksamkeit namhafter Chemiker erregt und sind deshalb häufig Gegenstand ihrer Forschungen gewesen. So entdeckte Hantsch[1]) die Thiazole, Körper, die in ringförmiger Bindung neben Kohlenstoff auch Stickstoff und Schwefel enthalten und dem Schema



entsprechen.

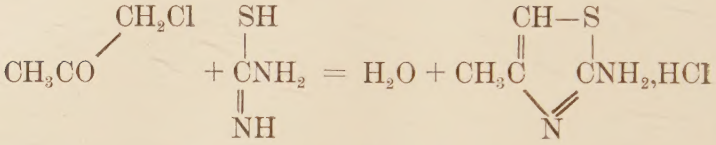
Sie zeigen eine ausserordentliche Ähnlichkeit mit Pyridin und verhalten sich zu diesem wie das Thiophen zum Benzol.

Das Thiazol und seine alkylierten Homologen sind farblose, bewegliche, sehr flüchtige Flüssigkeiten, die sowohl in chemischer, als auch in physikalischer Beziehung kaum von den entsprechenden Pyridinbasen zu unterscheiden sind.

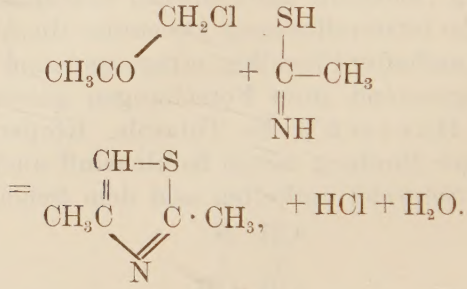
Die Amidoderivate derselben entstehen aus Thioharnstoff durch Condensation mit α halogenisierten Ketonen resp. Aldehyden unter Austritt von 1 Mol.

[1]) Ann. d. Chemie 249, **1**. 250, 258.

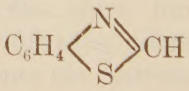
Wasser und 1 Mol. Salzsäure, entsprechend der Gleichung:



während die alkylierten Thiazole durch Condensation geschwefelter Säureamide mit α Chloraldehyden resp. α Chlorketonen sich bilden.



Ein Chlorthiazol wurde von Schatzmann[1]) und Oxythiazole wurden von Wohmann[2]) erhalten. Durch Kochen von Amidothiophenol mit Ameisensäure am Rückflusskühler[3]), desgl. beim Erhitzen von Formanilid mit Schwefel fand A. W. Hofmann[4]) das Benzthiazol



Auch Möhlau und Krohn[5]) erhielten diesen

[1]) Ann. 261, 10.

[2]) Wohmann: Ann. d. Chem. 259, 297. Vgl. Tscherniac und Hellon. Ber. d. d. chem. Ges. 1883, 348.

[3]) Ber. d. d. chem. Ges. 13, 18.

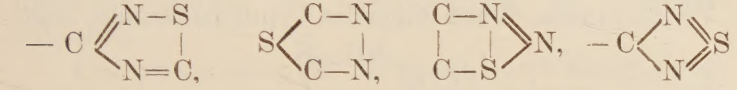
[4]) Ber. d. d. chem. Ges. 13, 1223.

[5]) B. B. d. d. chem. Ges. 21, 59.

Körper und zwar durch Kochen von Mono- und Dimethylanilin mit Schwefel.

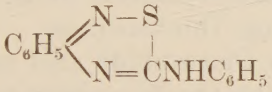
Derselbe stellt eine neutral reagierende Flüssigkeit dar, welche bei 230° siedet, schwerer als Wasser und in demselben kaum löslich ist.

Man vermag nun aus den Elementen C, N und S, ähnlich dem Thiazolring, durch Veränderung der Reihenfolge noch andere Ringsysteme zusammenzustellen, z. B.

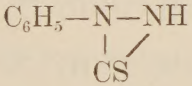


Es finden sich diese Gruppierungen in den Molecülen der von Tiemann[1]) entdeckten Azosulfine, der Thiobiazolone M. Freunds[2]), der Diazosulfide Jacobsons[3]) und der Piazthiole Hinsbergs[4]).

Die Azosulfine treten in fünfgliedrigen Ringen auf. Das Benzenylazosulfincarbonanilid



ist aus Benzenylamidoxim und Schwefelkohlenstoff bereitet worden. Dem Benzenylazosulfincarbosulfhydrat liegt offenbar das geschwefelte Hydroxylamin zu Grunde, dessen Isolierung bisher nicht glücken wollte. E. Fischer[5]) beschrieb im Jahre 1882 eine Verbindung, die er Phenylsulfocarbizin nannte



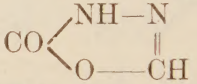
---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 24, 369.
[2]) Ber. d. d. chem. Ges. 23, 2821.
[3]) Ann. d. Chem. 277, 209.
[4]) Ber. d. d. chem. Ges. 22, 2899.
[5]) Ann. 212, 326, 329.

Dieselbe wurde erhalten durch Erhitzen von Phenylsulfosemicarbazid mit Salzsäure unter Abspaltung von Chlorammonium.

Freund und Goldsmith waren der Ansicht, dass sie durch Einwirkung von Phosgen oder Thiophosgen auf Acetyl- und Benzoylphenylhydrazid auf Verbindungen stossen würden, die mit den von Fischer gefundenen identisch seien, jedoch fand diese Ansicht keine Bestätigung.

Dafür erzielten sie aber schön krystallisierende Verbindungen, denen folgender Typus zu Grunde liegt,



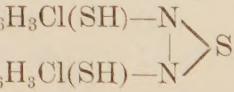
und nannten diese Körper Biazolone, im Anschluss an Hantsch[1]), der für diejenigen stickstoffhaltigen Ringe, in denen eine CH_2gruppe durch ein zweiwertiges Element ersetzt ist, den Namen Azol einführte; dagegen gaben sie denjenigen Körpern, in denen das Ringsauerstoffatom durch Schwefel ersetzt ist die Benennung Thiobiazolone.

Derivate der Diazosulfide sind zuerst von Beilstein und Kurbatow[2]) erhalten worden.

Letztere gewannen eine neue Substanz aus Chlornitrophenol

$$C_6H_3Cl(NO_2)OH\ 4:2:1$$

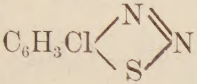
durch Reduction vermittelst H_2S, der sie folgende Formel erteilten:



Dieser Körper ging alsdann bei Behandlung mit Salpetersäure unter stürmischer Reaction in eine

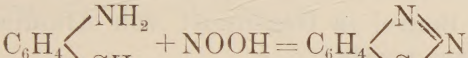
[1]) Ann. d. Chem. 249, 1.
[2]) Ann. d. Chem. 179, 82.

farblose Verbindung über von folgender Zusammensetzung:

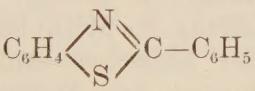


Diese Formel entspricht nun den jetzt völlig bekannten Diazosulfiden, die Jacobson genauer studierte und die Thatsache feststellte, dass sie sich im allgemeinen bei der Diazotierung von Amidomercaptanen bilden, die eine Amido- und eine Sulfhydroxyl-Gruppe in Orthostellung zu einander enthalten.

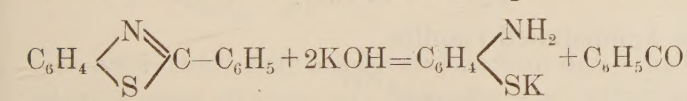
Phenylendiazosulfid bildet sich durch Einwirkung von salpetriger Säure auf o-Amidothiophenol nach folgender Gleichung:



Hierbei geht man am zweckmässigsten von dem zugänglicheren Benzenylderivat des Phenylendiazosulfides aus.



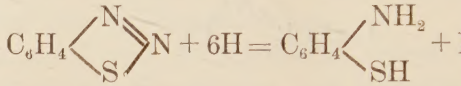
indem man dieses mit Kali und Alkohol im geschlossenen Rohr erhitzt. Es entsteht neben dem Kalisalz der Benzoesäure, Amidthiophenolkalium



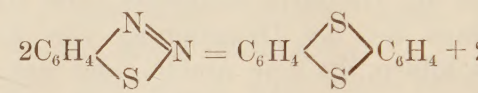
welch' letzteres durch Behandlung mit Natriumnitrit in das in schönen farblosen Nadeln krystallisierende Diazosulfid übergeht.

Während das Phenylendiazosulfid durch Oxydationsmittel direkt verbrannt wird, ist es der Einwirkung von Reduktionsmitteln leicht zugänglich,

indem umgekehrt neben Ammoniak, Orthoamidophenylmercaptan zurückerhalten wird.



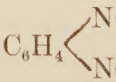
Durch Erhitzen geht das Phenylendiazosulfid glatt in Diphenylendisulfid über.



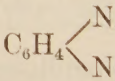
Es ist dies derjenige Körper, der von Stenhause[1]) in geringer Menge durch Destillation von benzolsulfosaurem Natrium, von Graebe[2]) durch Erhitzen von Phenol mit Schwefelphosphor, von Friedel & Crafts[3]) durch Einwirkung von Chlorschwefel auf Benzol in Gegenwart von Aluminiumchlorid erhalten wurde.

Bernthsen[4]) berichtete im Jahre 1888 auf der Naturforscherversammlung in Cöln über ein Diazosulfid, zu dessen Entdeckung er bei seinen Studien in der Methylenblaugruppe gelangt war.

Bei der Darstellung des Methylenblaus nach dem Patentverfahren der badischen Anilin- und Sodafabrik durch Reduction des Nitrosodimethylanilins



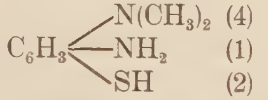
zu p-Amidodimethylanilin



---

[1]) Ann. d. Chem. 149, 252.
[2]) Ann. d. Chem. 179, 178.
[3]) Ann. Chem. [6] 1, 530.
[4]) Vergl. Cöth. Chem. Zeitung. 1888, 1318.

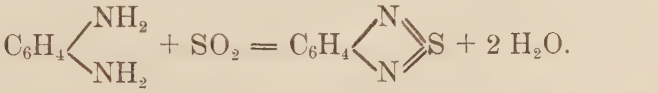
und Behandlung desselben in verdünnter Lösung mit Schwefelwasserstoffgas und einem Oxydationsmittel entsteht auch eine rote schwefelhaltige Verbindung, das Methylenrot, das beim Aussalzen des Methylenblaus in der Mutterlauge zurückbleibt und aus dieser durch Eindampfen gewonnen werden kann. Als nun Bernthsen diesen Farbstoff mit nascierendem Wasserstoff behandelte, resultierte ein sehr interessantes neues Schwefelderivat des p-Amidodimethylanilins, nämlich das Dimethylanilinmercaptan,



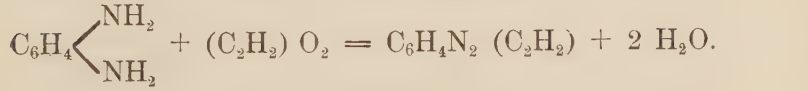
das er durch Einwirkung von salpetriger Säure in das Diazothiodimethylanilin

überführte.

Bei Einwirkung von wässriger schwefliger Säure oder Natriumbisulfit auf o-Phenylendiamin erhielt Hinsberg[1]) bei 150° bis 180° einen Körper, den er Piazthiol nannte,



Es verhält sich bei dieser Reaction das Schwefeldioxyd ganz wie ein Glyoxal oder ein Orthodiketon

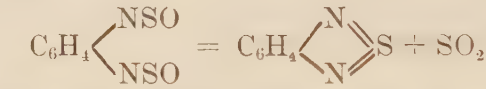


[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 22, 2899.

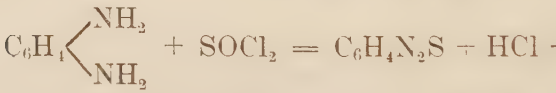
Eine homologe Verbindung, die auch im übrigen dem Piazthiol gleicht, ist das Methylpiazthiol

welches durch Erhitzen von m. p. Toluylendiamin mit wässriger, schwefliger Säure dargestellt worden ist.

Auch Michaelis und Buntrock[1]) erhielten bei der Einwirkung von Thionylchlorid auf o-Phenylendiamin nicht die Thionylverbindung, sondern ebenfalls das Piazthiol und zwar bildet sich letzteres aus der intermediär entstehenden Thionylverbindung durch Abschalten von SO_2 nach folgender Gleichung:



oder direkt unter Austritt von Wasser und Salzsäure



Besonders reichlich entsteht das Piazthiol beim Kochen von salzsaurem o-Phenylendiamin und Thionylanilin in alkoholischer Lösung. Bei der Einwirkung von Thionylchlorid auf Toluylendiamin wurde analog das Methylpiazthiol erhalten.

Wenngleich die Piazthiole gegen oxydierende Agentien grosse Beständigkeit zeigen, so ist dasselbe gegen Reductionsmittel nicht der Fall; sie spalten sich bei der Reduction in freie Basen und Schwefelwasserstoff.

Eine ganz andere Art von Verbindungen, die Kohlenstoff, Stickstoff und Schwefel enthalten, sind

[1]) Anm. 274, 212.

die von A. Michaelis [1]) erhaltenen Thionylphenylhydrazone und Thionylamine. Michaelis und später Michaelis und Ruhl [2]) wiesen nach, dass durch Einwirkung von Thionylchlorid auf Phenylhydrazin oder wenn auch weniger leicht von Schwefeldioxyd auf denselben Körper Thionylphenylhydrazone entstehen.

$$3C_6H_5NH - NH_2 + SOCl_2 =$$
$$C_6H_5NH - NSO + 2C_6H_5NH_2, HCl$$

$$C_6H_5NH - NH_2 + SO_2 =$$
$$C_6H_5NH \cdot NSO + H_2O$$

In ähnlicher Weise liess sich der Thionylrest auch in die unsymmetrischen sekundären Hydrazine einführen. Die Thionylderivate substituirter aromatischer Hydrazine, wie z. B. das Thionylnitrophenylhydrazon stellte J. Klieeisen [3]) dar. Alle diese Thionylhydrazone sind wohl charakterisierte Verbindungen, die gegen Wasser beständig sind, durch Alkalien aber wieder in Hydrazin und schwefligsaures Salz zerlegt werden. Durch Substitution der beiden Amidwasserstoffe primärer Amine durch die SOgruppe entstehen die Thionylamine. [1]) Diese Reaktion, die nach folgender Gleichung verläuft:

$$3CH_3NH_2 + SOCl_2$$
$$= CH_3NSO + 2CH_3NH_3Cl.$$

hat für die primären Amine dieselbe Bedeutung, wie die Einführung der Nitrosogruppe NO für die sekundären Amine. Dies ist durch eine ganze Reihe von Arbeiten dargelegt und bewiesen worden.

---

[1]) Michaelis. Ber. d. chem. Ges. 22, 2228.
[2]) Ann. d. Chemie 270, 114.
[3]) Ber. d. d. chem. Ges. 1894, 2549.

Von letzteren seien erwähnt die Arbeiten von A. Michaelis und Storbeck[1]), welche sich auf eine grössere Anzahl von aliphatischen Aminen erstreckten, die von A. Michaelis und Herz[2]), welche sich mit den Thionylderivaten der aromatischen Amine, dem Thionylanilin und homologen Körpern beschäftigten, ferner die von A. Michaelis und Hümme[3]) bezüglich der substituierten Aniline, sowie auch von A. Michaelis und Godchaux[4]) bezüglich der sekundären und tertiären aromatischen Amine. Siebert[5]) untersuchte hierauf die Einwirkung des Thionylchlorids auf substituierte Toluidine auf Ester der Amidosäuren und Säureamide. Er erhielt aus letzteren statt der erwarteten Thionylverbindungen die Nitrile. G. Schröter und M. Lewinski[6]) untersuchten die Einwirkung von Thionylchlorid auf Carbaminsäureester, Michaelis und Düring[7]) die Einwirkung von Thionylanilin auf die isomeren Xylylendiamine.

In Anschluss an die Arbeiten von Siebert wiesen Michaelis und Herre[8]) nach, dass sowohl Ester ungesättigter, als auch durch Nitrogruppen substituierter aromatischer Säuren Thionylverbindungen geben.

Sie erhielten den Thionyl-p-amidozimmtsäureester sowie den Thionylnitroamidobenzoesäureester und zeigten, dass durch Einwirkung von Thionyl-

[1]) Ber. d. chem. Ges. 24, 756.
[2]) „ „ „ „ 23, 3480; 24, 745.
[3]) „ „ „ „ 24, 754.
[4]) „ „ „ „ 23, 553.
[5]) Ann. d. Chemie 274, 247.
[6]) Ber. d. d. chem. Ges. 1895, 2171.
[7]) „ „ „ „ „ 1895, 600.
[8]) „ „ „ „ „ 1895, 593.

chlorid auf o-Amidozimmtsäureester Carbostyril entsteht.

Vorher hatte schon Schoenenberg[1]) durch Condensationen von Thionylaminen mit primären, sekundären und tertiären Aminen Farbstoffe erhalten, deren Constitution nicht völlig aufgeklärt werden konnte.

Ich habe nun im Anschluss hieran und auf Veranlassung des Herrn Professor Dr. A. Michaelis die Untersuchung dieser Farbstoffe wieder aufgenommen und ausserdem die Darstellung von Thionylverbindungen substituierter p-Phenylendiamine ausgeführt. Ich ging dabei z. B. von dem

Dimethyl-p-phenylendiamin $C_6H_4\begin{cases}NH_2\\N(CH_3)_2\end{cases}$ aus und

ersetzte die Wasserstoffatome der Gruppe NH_2 durch Thionyl:

$$2C_6H_4\begin{cases}NH_2\\N(CH_3)_2\end{cases} + SOCl_2$$

$$= C_6H_4\begin{cases}NSO\\N(CH_3)_2\end{cases} + C_6H_4\begin{cases}NH_2,HCl\\N(CH_3)_2HCl.\end{cases}$$

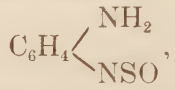
Diese Verbindungen krystallisieren in derben, dunkelroten Krystallen, die grünlich fluorescieren und durch Alkalien sofort durch Wasser erst beim Kochen zerlegt werden.

Sie sind durch den Rest NR_2 noch Basen, so dass sich beim Einleiten von trockenem Salzsäuregas in ihre ätherische Lösung die salzsauren Salze als gelblich weisser Niederschlag abscheiden.

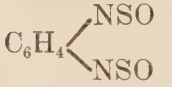
---

[1]) Schoenenberg: Inaug.-Dissert. Rostock 1893.

Die Muttersubstanz aller dieser Körper ist das Monothionylphenylendiamin



welches von Michaelis und Petow[1]) kürzlich bei der Einwirkung von $SOCl_2$ auf p-Phenylendiamin neben dem schon bekannten Dithionylphenylendiamin



erhalten wurde.

Eine bemerkenswerthe Reaktion zeigte das Thionyl - p - amidodimethylanilin beim Erhitzen mit Dimethylanilin und Chlorzink, indem hierbei Methylenblau, wenn auch nur in geringen Mengen entstand.

---

[1]) Ber. d. chem. Ges. 31, 984.

Experimenteller Teil.

Da, wie bereits von A. Michaelis und Schoenenberg[1]) gezeigt ist, sich gleiche Molecüle Thionylamin und Monomethylanilin, im Einschmelzrohr auf 160° erhitzt, zu einem Farbstoff von prächtig roter Nüance condensieren, eine gleiche Condensation, durch Aluminiumchlorid bewirkt, aber keine besonders gute Ausbeute lieferte, so unternahm ich die Vereinigung beider Componenten vermittelst Quecksilberchlorids.

Beide Substanzen wurden, nachdem das Monomethylanilin mittelst Kalihydrat völlig getrocknet war, in einem offenen Porzellantöpfchen im Ölbade auf 180° erhitzt und alsdann mit feingepulvertem Quecksilberchlorid portionsweise versetzt. Es genügten etwa 25 Procent des letzteren, um die Reaction zu beenden.

Dieselbe ging vor sich unter lebhaftem Aufschäumen und starker Entwickelung von schwefliger Säure, während die Temperatur plötzlich von 130° bis 180° stieg. Nachdem der Inhalt des Porzellangefässes einige Minuten bei dieser Temperatur belassen worden und die Entbindung von schwefliger Säure völlig vorüber war, erstarrte die dickflüssige Reactionsmasse beim Erkalten zu einer grünglänzenden, zerreibbaren Masse, die sich in ver-

[1]) Inaug. Dissert. Rostock 1893.

dünnter Salzsäure leicht löste und filtriert eine olivgrüne Farbe zeigte. Auf dem Filter blieb etwas unlösliches Quecksilbersulfid zurück. Diese salzsaure Lösung wurde hierauf mit Wasser verdünnt und mit einer concentrirten Auflösung von essigsaurem Natrium versetzt, worauf sich sofort ein blauvioletter Farbstoff in grossen Flocken abschied. Letzterer wurde auf einem Filter gesammelt, solange ausgewaschen, bis das Abtropfende mit Silbernitrat kaum noch eine merkliche Trübung zeigte und hierauf auf einer Thonscherbe getrocknet. Da der, ein schön violettblaues Pulver darstellende, Farbstoff eine gewisse Menge unveränderter Basen enthielt und letztere nicht völlig durch Erwärmen mit Äther am Rückflusskühler beseitigt werden konnten, so wurde der Farbstoff in einem Extractionsapparate so lange mit Äther ausgezogen, bis der ablaufende Äther nicht mehr gefärbt erschien und derselbe auf einem Uhrglase verdunstet, keinen Rückstand hinterliess. In dem ätherischen Auszuge fand sich nach dem Abdestillieren des Äthers aus dem Wasserbade etwas unverändertes Methylanilin, das kleine Mengen von Farbstoff gelöst hatte.

Da nun der erhaltene Farbstoff als essigsaure Verbindung vorliegen konnte, so wurde er mit verdünnter Natronlauge einige Male geschüttelt, hierauf wieder mit Wasser gewaschen und getrocknet.

Was die Löslichkeitsverhältnisse anbetrifft, so ist hervorzuheben, dass der Farbstoff sich sowohl in Salzsäure, als auch in Schwefelsäure nicht mit violetter, sondern mit olivgrüner Farbe löst, welche Lösungen aber beim Verdünnen mit Wasser in die charakteristische violettrote Nüance übergehen. In Eisessig ist der Körper sehr leicht und mit schön roter Farbe löslich; eine solche Lösung färbt Papier

und Seide prächtig violettrot und anscheinend sehr lichtecht. Chloroform und Alkohol lösen ihn zwar, aber nicht reichlich; dagegen ist er in Anilin, Aceton, Nitrobenzol und Phenol in beträchtlicher Menge löslich. In Äther, Benzol und kaltem Wasser ist er wenig löslich, in siedendem Wasser schmilzt er und rötet dasselbe. Leider gelang es mir nicht, den Farbstoff aus einem der Lösungsmittel krystallinisch zu erhalten. Beim Verdunsten aller Lösungsmittel hinterblieb derselbe immer als eine dunkelgrünlich glänzende Masse, die sich leicht aus der Abdampfschale in glänzenden Blättchen ablösen liess.

Bei der Darstellung dieses Farbstoffes ist es erforderlich sich eines Porzellantöpfchens zu bedienen, damit die bei der Reaktion flüchtig werdenden Produkte sich nicht an den Wandungen kondensieren und in das Gefäss zurückfliessen können. Ferner ist Bedingung, die Mengenverhältnisse der angewendeten Substanzen genau innezuhalten, sowie die Temperatur genau zu beobachten. Erhitzt man längere Zeit über 180°, so resultirt ein braunschwarzes Produkt, das einen unangenehmen Geruch besitzt und keinen Anspruch auf Farbstoffcharakter mehr machen kann.

Die Ausbeute aus 7 gr. Thionylanilin und 5 gr. Methylanilin betrug nahezu 8 gr.

Die Analysen zweier Produkte gaben folgende Zahlen:

0,4486 gr. Substanz lieferten 0,2345 gr. $BaSO_4$ = 0,0322 gr. S = 7,17 % S.

0,6012 gr. Substanz lieferten 0,3106 gr. $BaSO_4$ = 7,10 % S.

0,3275 gr. Substanz gaben bei 16° und 762 mm Druck 22,50 ccm feuchten Stickstoff entsprechend 7,98 % N.

0,3360 gr. Substanz gaben bei 21° und 764 mm Druck 23 ccm feuchten Stickstoff entsprechend 7,86 % N.

0,1766 gr. Substanz mit Bleichromat verbrannt, gaben: 0,4184 gr. CO_2 entsprechend 64,60 % C und 0,1099 gr. H_2O entsprechend 6,96 % H.

0,1700 gr. Substanz ergaben 0,4045 gr. CO_2 entsprechend 64,88 % C und 0,1113 gr. H_2O entsprechend 7,23 % H.

Zusammenstellung:

	I	II
S =	7,17	7,10
N =	7,98	7,86
C =	64,60	64,88
H =	6,96	7,23
O =	13.29	12,93
	100,00	100,00

Hieraus würde sich die Formel $C_{48}H_{63}N_5S_2O_7$ berechnen, welche folgende Werte verlangt:

S = 7,22
N = 7,90
C = 65,08
H = 7,11

Die Aufstellung einer rationellen Formel wird erst nach weiteren eingehenden Untersuchungen möglich sein.

Thionyl-p-amidodimethylanilin.

Das Ausgangsmaterial zur Darstellung dieser Verbindung, das p-Amidodimethylanilin (Dimethyl-p-phenylendiamin), wurde dargestellt nach der von C. Wurster[1]) angegebenen Methode.

In Salzsäure gelöstes Dimethylanilin wurde unter guter Kühlung mit etwas mehr als der berechneten Menge salpetrigsaures Natron versetzt und das entstandene salzsaure Nitrosodimethylanilin mit Zinn und Salzsäure reduciert, das erhaltene Zinndoppelsalz in koncentrierte Natronlauge eingetragen und so die freie Base erhalten. Letztere wurde mit Äther ausgeschüttelt, die Lösung über Kaliumcarbonat gut getrocknet, der Äther alsdann aus dem Wasserbade und die freie Base, weil sie sich leicht an der Luft bräunte, in einer Wasserstoffatmosphäre destilliert.

Bei 250° bis 257° ging die Base über und erstarrte beim Erkalten krystallinisch.

13,6 Gramm p-Amidodimethylanilin wurden in wasserfreiem Benzol gelöst und in der Kälte mit 6 Gramm Thionylchlorid versetzt, das vorher mit Benzol verdünnt wurde. Unter Wärmeentwickelung entstand sofort Thionyl-p-amidodimethylanilin und die freiwerdende Salzsäure vereinigte sich mit dem noch unveränderten p-Amidodimethylanilin zu salzsaurem Salz. Beim Erwärmen des Gemisches findet eine schwache Salzsäure-Entwicklung statt, welche

[1]) B. d. d. chem. Ges. XI 523.

nach circa zweistündigem Kochen am Rückflusskühler beendet ist. Man hat alsdann eine klare dunkelrotbraune Lösung erhalten, in der das im Benzol unlösliche salzsaure p-Amidodimethylanilin suspendiert ist. Nachdem letzteres abfiltriert, wurde das Benzol auf dem Wasserbade abdestilliert, die noch heisse concentrierte Lösung in ein Schälchen gegossen und in einem evacuierten Exsiccator neben Paraffin der langsamen Verdunstung überlassen. Nach kurzer Zeit schieden sich prachtvoll dunkelrote Krystalle ab, die vom anhängenden Benzol befreit auf der Oberfläche einen schwach grünlichen Schimmer zeigten und sich als reines Thionyl-p-amidodimethylanilin erwiesen.

Die Reaktion verläuft nach folgender Gleichung:

$$C_6H_4\begin{cases}{}^{(1)}NH_2\\{}^{(4)}N(CH_3)_2\end{cases} + SOCl_2 =$$

$$C_6H_4\begin{cases}{}^{(1)}NSO\\{}^{(4)}N(CH_3)_2\end{cases} + 2HCl.$$

Die erhaltenen Krystalle wurden zwischen Fliesspapier, soviel als möglich vom anhängenden Benzol befreit und darauf vollständig im Exsiccator neben Schwefelsäure und Paraffin getrocknet.

0,3837 gr. Substanz ergaben, mit Brom und Wasser im Einschmelzrohr auf 180° erhitzt 0,4914 gr. $BaSO_4$ entsprechend 17,56 % S.

0,3273 gr. Substanz gaben 44,5 ccm feuchten N bei 22° C und 758 mm Druck entsprechend 15,36 % N.

Gefunden:	Berechnet: für die Formel: $C_6H_4\begin{cases}NSO\\N(CH_3)_2\end{cases}$
S = 17,56 %	17,58 %
N = 15,36 %	15,38 %

Das Thionylamidodimethylanilin besitzt einen angenehmen aromatischen Geruch, ist jedoch an der Luft nicht sehr beständig, dagegen hält es sich längere Zeit unverändert in einem zugeschmolzenen Glasrohr. An der Luft giebt es allmählich schweflige Säure ab, durch kaltes Wasser findet ebenfalls eine langsame Zersetzung statt. In kochendem Wasser schmilzt es und schwimmt kurze Zeit als ein rotbraunes Oel auf der Oberfläche; durch Alkalien wird es sofort zerlegt, indem p-Amidodimethylanilin zurückgebildet wird und schweflige Säure resp. deren Salz entsteht.

$$C_6H_4\begin{cases}NSO\\N(CH_3)_2\end{cases} + 2NaOH = C_6H_4\begin{cases}NH_2\\N(CH_3)_2\end{cases} + Na_2SO_3$$

In Benzol ist die Verbindung ausserordentlich leicht löslich. man muss daher ersteres fast vollständig verdunsten. wenn man aus einer Benzollösung Krystalle erhalten will.

Auch aus wasserfreiem Äther und absoluten Alkohol krystallisiert die Verbindung unverändert heraus; es bildet sich nicht, wie es bei einigen Thionylverbindungen der Fall ist, bei längerem Stehen in Alkohol schwefligsaure Äthylester und freie Base.

Die schönsten Krystalle erhält man aus einer erwärmten concentrierten Benzollösung, zu der man etwas erwärmten Petroleumäther hinzugesetzt hat.

Der Schmelzpunkt der reinen Verbindung liegt bei 72°.

Bei der Darstellung des Thionyl-p-amidodimethylanilins ist es notwendig auf den Rückflusskühler ein Chlorcalciumrohr aufzusetzen, da sonst das von der entweichenden Salzsäure angezogene Wasser einen Teil der gebildeten Thionylverbindung

zersetzen würde. Ausserdem ist ein Ueberschuss an Thionylchlorid sorgfältig zu vermeiden. Die Ausbeute beträgt ungefähr 50 % der angewendeten Base.

Bei längerem Liegen an der Luft ändert sich der Schmelzpunkt der Verbindung erheblich, indem er auf etwa 90° steigt. Es bildet in dieser Form die Thionaminsäure des Amidodimethylanilins, die man einfacher durch Einwirkung von Schwefeldioxid auf Amidodimethylamin erhält. Es wurde zu diesem Zweck in eine ätherische Lösung von p-Amidodimethylanilin völlig trockenes Schwefeldioxyd eingeleitet. Es schieden sich sofort in sehr reichlicher Menge hellgelbe Krystalle aus, die nach dem Absaugen und wiederholtem Auswaschen mit Äther fast farblos wurden.

Da, wie bereits von A. Michaelis gezeigt worden ist, die Verbindungen von 1 Mol Amin und 1 Mol SO_2 unbeständig sind und SO_2 abgeben, so ergaben die Analysen nur annähernde Resultate:

0,3766 gr. Substanz gaben mit Brom und Wasser im eingeschmolzenen Rohr oxydiert 0,3901 gr. Ba SO_4 entsprechend 14,20 % S.
0,3081 gr. Substanz gaben 0,3174 gr. Ba SO_4 entsprechend: 14,11 % S.

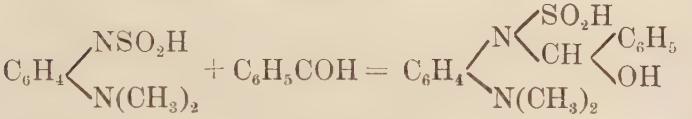
Gefunden:	Berechnet: für die Formel:
	$C_6H_4\begin{cases}NHSO_2H\\N(CH_3)_2\end{cases}$
S = 14,20 % 14,11 %	16 %

Die Thionaminsäure des p-Amidodimethylanilins geht, wie zuerst von Schiff[1]) bei einigen Sulfiten gezeigt ist mit Benzaldehyd krystallisierende

[1]) Ann. d. Chemie 140,1301. 210,128.

Verbindungen ein. Es wurden 2 gr. der Thionaminsäure in absolutem Alkohol gelöst und mit 1 gr. Benzaldehyd versetzt. Unter geringer Temperaturerhöhung entstand ein voluminöser Niederschlag, der mit Äther völlig erschöpft einen reinweissen Körper die Benzaldehyd p-Amidodimethylanilinthioaminsäure darstellte.

Die Reaktion verläuft nach folgender Gleichung:

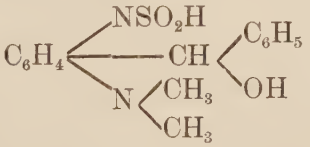


Der Schmelzpunkt der reinen Verbindung liegt bei 150°. Sie ist löslich in Wasser und zeigt beim Kochen dieser Lösung einen Geruch nach Benzaldehyd.

Die Analysen ergaben:

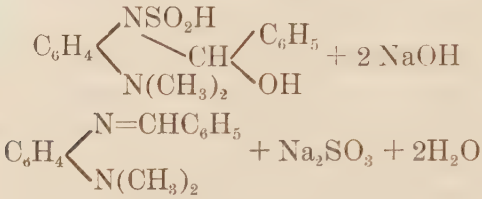
0,2295 gr. Substanz ergaben mit Brom und Wasser oxydiert 0,1659 gr. $BaSO_4$ entsprechend 9,93 % S.

0,1160 gr. Substanz ergaben 9,3 ccm feuchter Stickstoff bei 21° und 764 mm Druck entsprechend 9,17 % N.

Gefunden:	Berechnet: für die Formel: 
S = 9,93 %	10,40
N = 9,17 %	9,15 %

Mit Natronlauge geht die Verbindung in p-Benzylidenamidodimethylanilin über.

Die Reaktion verläuft folgendermassen:



Diese Benzylidenverbindung entspricht vollkommen der von A. Calm[1]) durch directe Vereinigung von p-Amidodimethylanilin und Benzaldehyd dargestellten Verbindung. Sie krystallisiert aus Alkohol in schönen gelben Schuppen und schmilzt bei 93°.

Condensation von Thionyl-p-Amidodimethylanilin und Dimethylanilin.

Da gleiche Moleküle Thionyl-p-Amidodimethylanilin und Dimethylanilin unter Wasserabspaltung gerade auf die Leukoverbindung des Methylenblaus liefern konnten, so unternahm ich folgende Versuche:

Gleiche Molecüle der genannten Componenten wurden im offenen Rohr mit trockenem Chlorzink erwärmt. Hierbei wurde die Masse in Folge zu starker Erhitzung stets braun und porös. Sie war in Wasser völlig unlöslich, in verdünnter Salzsäure nur zum Teil löslich.

Ich liess dann beide Componenten im Einschmelzrohr 12 Stunden lang in molekularen Verhältnissen bei Gegenwart von Chlorzink auf einander einwirken, und zwar bei den verschiedensten Temperaturen. Bei 150° war das Produkt ein missfarbiges, desgleichen bei 130° und zeigte dieselben

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 17,2938.

Eigenschaften, wie das durch Erhitzen im offenen Rohre erhaltene.

Bei Erhitzen auf 110° war das Resultat ein etwas günstigeres. Beim Öffnen des Rohres, in dem nur ein unbedeutender Druck war, machte sich der Geruch nach SO_2 bemerkbar. Der Rohrinhalt, der eine schmierige Masse darstellte, färbte sich an der Luft grünlich blau, dieselbe Farbe zeigte auch eine salzsaure Lösung desselben. In der Annahme, dass bei weiterer Erniedrigung der Temperatur die Resultate noch bessere sein würden, liess ich genannte Körper mit vorher geglühtem und fein gepulvertem Chlorzink in einem Einschmelzrohr 12 Stunden hindurch im Wasserbade, also bei 100° auf einander einwirken.

Der Inhalt, der erkaltet zu einer festen Masse erstarrte, wurde mechanisch aus dem Rohre herausgenommen, hierauf das unveränderte Dimethylanilin durch Destillation mittelst Wasserdampf und die unveränderte Thionylverbindung durch Waschen mit Aether entfernt. Die salzsaure Lösung des Rückstandes, die bereits eine blaue Färbung zeigte, nahm auf Hinzufügung einiger Tropfen Eisenchlorid eine intensiv blaue Nüance an. Aus dieser Lösung konnte nach Verdampfung der überschüssigen Salzsäure und Lösen des Rückstandes in wenig Wasser mittelst Chlorzink und Chlornatrium der Farbstoff ausgesalzen werden.

Letzterer abfiltriert und mit kochsalzhaltigem Wasser ausgewaschen löste sich in Wasser und Alkohol mit intensiv blauer Farbe. Da die Ausbeute an Farbstoff nur eine sehr geringe war, so musste ich mich beschränken die Identität desselben durch einige Reaktionen, sowie vermittelst des Spectroskopes nachzuweisen.

In der That lieferte die spectroscopische Unter-

suchung den Beweis, dass in der erhaltenen Substanz Methylenblau vorlag.

Die Lösungen zeigten die von J. H. Stebbius[1]) aufgefundenen Absorptionsbänder, so ein deutlich sichtbares von B_{30}—B_{38} sich erstreckendes und ein zweites bedeutend schwächeres Band, das sich von C_{42}—C_{48} ausbreitete. Ferner behielt die stark verdünnte wässrige Lösung ihre blaue Farbe auch auf Hinzufügung von Ammoniak.

Ein Versuch durch längeres Erhitzen der Componenten im eingeschlossenen Rohr eine grössere Ausbeute zu erzielen, hatte nicht den gewünschten Erfolg. Zwar hatte sich auch Methylenblau gebildet, aber in noch geringerer Menge. Ein Gleiches war der Fall, wenn man dem Gemisch einige Cubikcm Benzol hinzufügte; obgleich das Rohr 48 Stunden im Wasserbade erhitzt wurde, bestand der Inhalt zum grössten Teile aus unverändertem Materiale. Es ist somit gezeigt worden, dass sich die Bildung des Methylenblaus auf diese Weise nur vollzieht, wenn die Componenten mit der doppelten Menge Chlorzink im zugeschmolzenen Rohr im Wasserbade erhitzt werden.

Die Reaktion verläuft voraussichtlich nach folgender Gleichung:

$$C_6H_4\begin{cases} NSO \\ N(CH_3)_2 \end{cases} + C_6H_5N(CH_3)_2 =$$

$$S\begin{cases} C_6H_3 \\ C_6H_3 \end{cases}\!\!>NH\begin{matrix} -\ N(CH_3)_2 \\ -\ N(CH_3)_2 \end{matrix} + H_2O.$$

Es lag nun die Annahme nahe, dass vielleicht die nur in geringer Ausbeute zu erhaltende Thionylverbindung entbehrlich sei und bei dieser Reaktion

[1]) Amer. chem. journ. 6,304.

durch flüssige SO_2 und Amidodimethylanilin ersetzt werden könne.

Infolgedessen wurden gleiche Moleküle wasserfreie SO_2, Amidodimethylanilin und Dimethylanilin mit der doppelten Menge Chlorzink in gleicher Weise in einem Einschmelzrohr im Wasserbade erhitzt. Das Produkt stellte eine gleichmässig braune, zerreibbare Masse dar, die stark nach schwefliger Säure roch. Nachdem aus dieser durch Waschen mit Äther die unveränderten Basen entfernt waren, wurde der Rückstand in verdünnter Salzsäure gelöst, wobei eine lebhafte Entwickelung von schwefliger Säure stattfand. Durch Oxydation vermittelst Eisenchlorid zeigte die Lösung zwar eine intensive Violettfärbung, die nach kurzer Zeit in Blau überging, jedoch hatte dieselbe nur ganz geringe färbende Eigenschaften und es war in derselben weder durch Spektralanalyse noch durch andere Reaktionen Methylenblau nachzuweisen.

Die wässrige Lösung zeigte im Spektrum eine vollständige Absorption des roten Lichtes, während ein zweites Band, wie es das Methylenblau aufweist, nicht zu erkennen war.

Somit ist festgestellt, dass sich nur die Thionylverbindung des Amidodimethylanilins mit Dimethylanilin durch Abspaltung von Wasser zu Methylenblau kondensieren lässt.

Thionyl-p-amidodiaethylanilin.

Das p-Amidodiaethylanilin wurde ganz analog dem Amidodimethylanilin aus Diäthylanilin dargestellt. Die Base siedet bei 260°—262° und stellt eine sich an der Luft leicht bräunende Flüssigkeit dar.

Um die Thionylverbindung zu erhalten, wurden 13 gr. der Base in wasserfreiem Benzol gelöst mit 4,7 gr. Thionylchlorid versetzt und etwa 2 Stunden am Rückflusskühler gekocht. — Die entstandene dunkelrote Benzollösung wurde von dem gebildeten salzsauren Amidodiäthylanilin abfiltriert und der grösste Teil des Benzols abdestilliert.

In der Kälte schied sich ein schön roter Körper ab, der durch Waschen mit etwas Petroleumäther von dem anhaftenden Benzol befreit und auf einem Thonscherben getrocknet wurde. Letzterer nochmals in wenig Benzol gelöst, schied sich auf Zusatz von etwas warmem Petroläther in prächtigen Krystallen aus, die das Thionylamidodiaethylanilin im Zustande der Reinheit darstellen.

Die Reaktion verläuft nach folgender Gleichung:

$$C_6H_4\begin{cases}{}^{(1)}NH_2\\{}^{(4)}N(C_2H_5)_2\end{cases} + SOCl_2 = C_6H_4\begin{cases}NSO\\N(C_2H_5)_2\end{cases} + 2HCl.$$

Die Krystalle wurden zwischen Fliesspapier abgepresst, im evacuiertem Exsiccator eine Stunde lang getrocknet und darauf analysiert.

0,4209 gr. Substanz gaben mit Brom und Wasser auf 180° erhitzt 0,4634 gr. $BaSO_4$ entsprechend 15,11 % S.

Gefunden:	Berechnet:
S = 15,11 %	15,23 %

Der Schmelzpunkt des reinen Thionyl-p-amidodiaethylanilins liegt bei 36°. Dasselbe ist wie die Methylverbindung ausserordentlich leicht löslich in Benzol, so dass man dasselbe fast ganz abdestillieren muss, um die Krystallisation zu bewirken. Aus

absolutem Alkohol krystallisiert es ebenfalls unverändert heraus. An der Luft ist es bei weitem beständiger als die entsprechende Methylverbindung.

In Wasser ist es mit gelber Farbe löslich und zersetzt sich erst beim Kochen dieser Lösung. Durch Alkalien wird es leicht zerlegt.

Bei längerem Aufbewahren geht es teilweise in die Thionaminsäure des Amidodiäthylanilins über.

Der Schmelzpunkt der aufbewahrten Verbindung war bis auf 122° gestiegen, während die durch Einleiten von trockenem SO_2 in eine ätherische Lösung der Base dargestellte Thionaminsäure, die ein weisses krystallinisches Pulver darstellt, bei 124° schmilzt.

Bemerkenswert ist noch, dass durch Einleiten von trockenem Salzsäuregas in eine ätherische Lösung der Thionylverbindung nicht wie man annehmen sollte, der Thionylrest abgespalten wird, sondern dass das salzsaure Salz der Thionylverbindung als ein gelblich weisser Niederschlag entsteht. Durch den Diaethylaminrest hat die Verbindung noch basischen Charakter, so dass das salzsaure Salz, wie folgt, constituiert ist:

$$C_6H_4\begin{cases}NSO\\N(C_2H_5)_2HCl\end{cases}$$

Der Schmelzpunkt dieser Verbindung liegt bei 170°. Eine Chlorbestimmung lieferte ziemlich genaue Resultate:

0,1048 gr. Substanz mit HNO_3 im Rohr einschlossen, lieferte 0,0609 gr. AgCl entsprechend 14,40 % Cl.

Gefunden:	Berechnet:
	$C_6H_4\begin{cases}NSO\\N(C_2H_5)_2HCl\end{cases}$
Cl = 14,40 %	14,40 %

Thionyl-p-amidomethylbenzylanilin.

Zur Darstellung dieser Verbindung ging ich von dem Methylbenzylanilin aus und führte dieses nach der von C. Wurster[1]) angegebenen Methode in Nitrosomethylbenzylanilin über. Die freie Base, die aus Äther in prachtvoll grünen Säulen krystallisirt und bei 55° schmilzt, wurde durch Eintragen in eine Auflösung von Zinn und Salzsäure zur Amidoverbindung reduciert. Letztere, die als Zinndoppelsalz aus der salzsauren Lösung auskrystallisiert, wurde in concentrierte Natronlauge eingetragen und die so entstandene freie Base ausgeäthert.

Nach dem Abdestillieren des Äthers steigt das Thermometer plötzlich und zwischen 290° und 295° geht die freie Base unzersetzt über. Letztere ist ein gelbliches Öl, das sich an der Luft sehr leicht bräunt.

Fünfzehn Gramm des Amidomethylbenzylanilin wurden in wasserfreiem Benzol gelöst und 6 gr Thionylchlorid mit Benzol verdünnt in der Kälte zugesetzt; beim Erwärmen am Rückflusskühler entstand eine lebhafte Salzsäureentwicklung, die nach etwa dreistündigem Kochen beendet war. Die auch hier gebildete rothe Lösung der Thionylverbindung wurde von dem salzsauren Salz abfiltriert und das Benzol zum grössten Teile abdestillirt. Beim Erkalten schieden sich reichlich schöne, rote Krystalle ab, die eben mit Petroleumäther abgespült zwischen Fliesspapier gepresst, im Exsiccator getrocknet wurden.

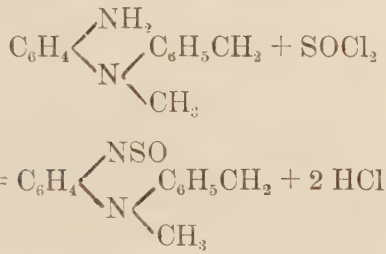
0,3480 gr Substanz gaben mit Brom und Wasser im zugeschmolzenen Rohr oxydiert 0,3123 gr $BaSO_4$ entsprechend 12,42 % S.

[1]) B. d. d. chem. Ges. XI. 523.

0.2530 gr Substanz gaben 24 ccm feuchten Stickstoff bei 19° und 757 mm Druck entsprechend 10,86 % N.

Berechnet:	Gefunden:
S = 12,40 %	12,42 %
N = 10,85 %	10,86 %.

Die Reaktion verläuft nach folgender Gleichung:



Das Thionylamidomethylbenzylanilin zeigt dieselben Löslichkeitsverhältnisse, wie die vorher beschriebenen Verbindungen. Auch beim Liegen an der Luft wird es durch die Feuchtigkeit der Atmosphäre zersetzt; es riecht nach schwefliger Säure und besteht nach einigen Tagen nur noch aus der Thionaminsäure des Amidomethylbenzylanilins.

Thionylamidodiphenylamin.

Das Ausgangsmaterial zur Darstellung des Thionylamidodiphenylamins, das Amidodiphenylamin, wurde nach der von Icuta[1]) angegebenen Methode dargestellt.

Das Diphenylnitrosoamin, das durch Einwirkung von Natriumnitrit auf eine salzsaure Lösung von

[1]) Ann. d. Chem. 243, 280.

Diphenylamin entsteht, erleidet, wie Fischer und Hepp[1]) zeigten, unter der Einwirkung von alkoholischer Salzsäure eine molekulare Umlagerung, indem die Nitrosogruppe in den Kern wandert, mithin in Nitrosodiphenylamin übergeht. Das salzsaure Salz des letzteren wurde in ein gekühltes Gemisch von Zinn und Salzsäure eingetragen und das aus der eingedampften Lösung ausgeschiedene Zinndoppelsalz durch Erwärmen möglichst von der Salzsäure befreit, hierauf mit warmem Wasser aufgenommen und das Zinn mit Schwefelwasserstoff gefällt. Aus der Lösung, in der das salzsaure Salz des Amidodiphenylamins enthalten ist, scheidet sich auf Zusatz von Soda die Base in weissen Blättchen ab. Letztere wurde mit Äther ausgeschüttelt, aus Alkohol umkrystallisiert und sorgfältig getrocknet.

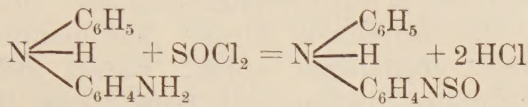
Zur Darstellung der Thionylverbindung wurden 5 gr p-Amidodiphenylamin verwandt, wobei ich in folgender Weise verfuhr. Die Base wurde in völlig wasserfreiem Benzol gelöst und allmählich 1.75 gr Thionylchlorid mit Benzol verdünnt hinzugefügt. Sofort bildete sich unter geringer Wärmeentwicklung Thionyl-p-amidodiphenylamin, während ein Teil der frei werdenden Salzsäure mit dem noch unveränderten p-Amidodiphenylamin zu salzsaurem Salz sich vereinigte. Beim Kochen am Rückflusskühler ist nach Verlauf von 2 Stunden die Salzsäuregasentbindung beendet.

Die filtrierte Lösung wurde auch hier von den grössten Anteilen des Benzols befreit und die concentrierte Lösung über Schwefelsäure neben Paraffin im evacuierten Exsiccator zur Krystallisation gebracht.

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 20, 1247.

Die Reaktion ist ganz analog der der vorhin beschriebenen Verbindungen.



Die im Exsiccator getrockneten Krystalle wurden analysiert.

0,1620 gr Substanz gaben mit Brom und Wasser im Einschmelzrohr auf 180 ° erhitzt 0,1632 gr Ba SO_4 entsprechend 13,83 % S.

0,2285 gr Substanz ergaben 24,5 ccm feuchten Stickstoff bei 20 ° und 761 mm Druck, entsprechend 12,28 % N.

Gefunden:	Berechnet:
S = 13,83 %	13,91 %
N = 12,28 %	12,17 %.

Der Schmelzpunkt des reinen Thionylamidodiphenylamins liegt bei 142 °. Es ist leicht löslich in Benzol, Äther und Alkohol, schwerer in Petroleumäther. Während es im kalten Wasser fast unlöslich ist, löst es sich in heissem mit gelber Farbe, die bei weiterem Erhitzen allmählich heller wird und nach kurzer Zeit verschwindet; es ist alsdann deutlich der Geruch nach Schwefeldioxyd wahrnehmbar und auf Zusatz einiger Tropfen Natronlauge freies p-Amidodiphenylamin abzuscheiden.

Thionyl-α-amidodinaphtylamin.

Zur Darstellung dieser Verbindung ging ich aus von dem α-Dinaphtylamin, das nach der von Girard und Vogt[1]) angegebenen Methode dargestellt wurde.

[1]) Bullet. de la soc. chimique. 18, 68.

Zur Bereitung des Dinaphtylnitrosamins benutzte ich das von Landshoff[1]) angegebene Verfahren, nach welchem in eine Eisessiglösung des α-Dinaphtylamins die berechnete Menge Natriumnitrit portionsweise eingetragen wurde, worauf sich nach kurzer Zeit das Nitrosamin als fester Körper abschied.

Dasselbe wurde gereinigt, vollständig getrocknet, mit einer bestimmten Menge Äther ausgeschüttelt und mit alkoholischer Salzsäure versetzt. Hieraus schied sich nach Verlauf von etwa 4 Stunden ein kompakter Kuchen von salzsaurem Nitrosodinaphtylamin ab, welches, nachdem daraus die freie Base erhalten war, nach der von H. Wacker[2]) angegebenen Methode in alkoholischer Lösung vermittelst Schwefelammonium reduciert wurde.

Behufs Darstellung der Thionylverbindung wurden 15 gr der aus Benzol krystallisierten Base in wasserfreiem Benzol gelöst und mit einem halben Molekül der berechneten Menge (2,7 gr) Thionylchlorid versetzt und zwei bis drei Stunden am Rückflusskühler erwärmt. Wie bei den früher beobachteten Reaktionen, so bildet sich auch hier durch die frei werdende Salzsäure das salzsaure Salz des Amidodinaphtylamins, welches abfiltriert wurde. Ist dann durch Abdestillieren aus dem Wasserbade alles Benzol entfernt, so gesteht der Rückstand zu einem Krystallbrei.

Durch Umkrystallisieren aus einem Gemisch von Benzol und Petroleumäther resultiert reines Thionyl-α-amidodinaphtylamin in prächtig roten Krystallen.

Eine Schwefelbestimmung lieferte folgendes Resultat:

Gefunden:	Berechnet:
S = 9,64 %	9,69 %

[1]) B. d. d. chem. Ges. 11, 641.
[2]) Ann. d. Chemie 243, 303.

Das Thionylamidodinaphtylamin ist die haltbarste der von mir dargestellten Verbindungen, denn sie ist an der Luft lange Zeit beständig auch gegen Wasser; Kali und Natronlauge zersetzen sie jedoch sehr schnell unter Rückbildung der Base und schwefligsauren Alkalis. Sie ist in Benzol, Äther und Alkohol leicht, in Petroleumäther und Wasser schwer löslich. Sie schmilzt bei 120°.